

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 732 413 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
26.09.2001 Bulletin 2001/39

(51) Int Cl.7: **C21D 8/12, C22C 38/02**

(21) Numéro de dépôt: **96400486.5**

(22) Date de dépôt: **08.03.1996**

(54) **Procédé de fabrication d'une tôle d'acier électrique à grains orientés notamment pour transformateurs**

Verfahren zum Herstellen von kornorientierten Elektrostahlblechen für Transformatoren

Process for manufacturing grain oriented electrical steel sheets for transformers

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

(30) Priorité: **14.03.1995 FR 9502916**

(43) Date de publication de la demande:
18.09.1996 Bulletin 1996/38

(73) Titulaire: **UGO
62330 Isbergues (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Bavay, Jean-Claude
F-62330 Isbergues (FR)**
• **Poissonnet, Luc
F-59470 Wormhout (FR)**
• **Castel, Jacques
F-62330 Isbergues (FR)**
• **Messeant, Freddy
F-62550 Floringhem (FR)**

• **Blanchot, Nadine
F-62920 Gonnehem (FR)**

(74) Mandataire: **Neyret, Daniel Jean Marie
USINOR
Direction Propriété Industrielle
Immeuble Pacific
11, cours Valmy - TSA 10001
La Défense 7
92070 La Défense Cedex (FR)**

(56) Documents cités:
**WO-A-93/01325 DE-C- 4 311 151
FR-A- 2 201 342 FR-A- 2 300 821
GB-A- 2 130 241 US-A- 3 671 337**

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 56
(C-331) [2113] , 6 Mars 1986 & JP-A-60 197819
(SHIN NIPPON SEITETSU), 7 Octobre 1985,**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 732 413 B1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une tôle d'acier électrique à grains orientés pour la réalisation notamment de circuits magnétiques de transformateurs comprenant, successivement:

5

- une coulée d'un acier en continu sous forme de brame ou de bande d'acier contenant notamment dans sa composition moins de 0,1 % de carbone, de 2,5 à 4 % de silicium et au moins les éléments aluminium, azote, manganèse, soufre, cuivre, destinés à former des composés inhibiteurs de croissance normale,
- un réchauffage de la brame ou de la bande,
- 10 - un laminage à chaud de la brame ou de la bande pour l'obtention d'une tôle d'épaisseur comprise entre 1 et 5 mm,
- un bobinage à chaud de la tôle laminée à chaud,
- un recuit de la tôle laminée à chaud,
- un laminage à froid à une épaisseur finale inférieure à 0,5 mm,
- un recuit de recristallisation primaire et de décarburation en atmosphère humide,
- 15 - une application, sur au moins une face de la tôle décarburrée, de magnésie MgO ,
- un recuit final de recristallisation secondaire et d'épuration,
- une application d'un revêtement isolant et un recuit final de cuisson du revêtement,

20

[0002] La texture d'une tôle d'acier électrique à grains orientés est une texture dite de Goss symbolisée par les indices de MILLER, $\{110\}<001>$, selon laquelle l'axe $<001>$, qui est un axe de facile aimantation, est sensiblement parallèle à la direction de laminage et le plan $\{110\}$ est un plan sensiblement parallèle à la surface de la tôle. Cette texture confère à la tôle d'acier électrique à grains orientés de bonnes propriétés magnétiques dans la direction de laminage qui est sensiblement la direction de facile aimantation. Les mesures de l'induction B800 acquise sous un champ magnétique de 800 A/m et des pertes d'énergie $W(1,7/50)$ de la tôle d'acier pour une induction de travail de 1,7 Tesla (T) à une fréquence de 50 Hertz sont utilisées en pratique pour évaluer la qualité magnétique d'échantillons prélevés parallèlement à la direction de laminage de la tôle.

25

[0003] Deux types de tôles d'acier à grains orientés sont commercialisés.

30

- Les tôles dites classiques sont caractérisées par une induction B800 inférieure à 1,86 Tesla ; elles sont obtenues par un procédé qui comprend notamment deux opérations de laminage à froid séparées par un recuit intermédiaire, le taux de réduction du second laminage étant généralement inférieur à 70 %.
- Les tôles dites à haute perméabilité sont caractérisées par une induction B800 supérieure à 1,88 Tesla ; elles sont obtenues par un procédé qui comprend notamment une seule opération de laminage à froid ou deux opérations de laminage à froid avec recuit intermédiaire, le taux de réduction du laminage à froid en une opération ou du deuxième laminage à froid étant généralement supérieur à 80 %.

35

[0004] L'acier des tôles classiques contient, avant laminage à chaud, du manganèse, du soufre et du cuivre. L'acier des tôles à haute perméabilité contient, avant laminage à chaud, de l'aluminium, du manganèse, du cuivre, du soufre et de l'azote.

40

[0005] Il est connu un procédé de production d'une tôle d'acier à grains orientés, ayant sensiblement la texture $\{110\}<001>$, à haute perméabilité dans lequel l'acier contient de l'aluminium, du manganèse, du cuivre, du soufre et de l'azote. L'aluminium se combine avec l'azote pour former du nitrure d'aluminium AlN , et le manganèse et le cuivre se combinent avec le soufre pour former du sulfure de manganèse MnS et du sulfure de cuivre CuS . Les précipités de nitrure d'aluminium, de sulfure de manganèse et de sulfure de cuivre inhibent la croissance normale des grains primaires pendant le recuit statique de texturation tout en permettant le développement des grains de recristallisation secondaire ayant la texture de Goss désirée.

45

[0006] De manière connue, le réchauffage de la brame d'acier avant laminage à chaud est opéré à une température supérieure à $1300^{\circ}C$, de l'ordre de 1350 à $1400^{\circ}C$ pour remettre complètement en solution les précipités AlN , MnS et CuS seuls ou en combinaison. Leur taille à l'état brut de coulée, en général supérieure à 1 micromètre, est trop grossière pour permettre le développement de la recristallisation secondaire. Les composés AlN , MnS et CuS reprécipitent seuls ou en combinaison à l'état de fines particules, de taille moyenne inférieure à 150 nanomètres (nm) au cours du laminage à chaud et du recuit avant laminage à froid effectué en une seule opération.

50

[0007] Le réchauffage de la brame ou de la bande d'acier à grains orientés à une température supérieure à $1300^{\circ}C$ présente pour principal inconvénient la formation d'oxydes liquides qui nécessite l'arrêt périodique du four spécialement adapté à cette production en vue de son décrassage.

55

[0008] Pour obtenir une qualité magnétique équivalente à celle des produits issus du réchauffage des brames dans le domaine de températures $1350-1400^{\circ}C$, plusieurs procédés métallurgiques mettant en oeuvre un réchauffage des brames à température inférieure à $1300^{\circ}C$ ont été proposés :

EP 0 732 413 B1

[0009] Par exemple, il est fait appel, après laminage à froid et décarburation, à une nitruration qui a pour objet la formation de fins précipités de nitrure de silicium et d'aluminium (Si, Al) N avant le début de la recristallisation secondaire. La nitruration est réalisée soit par un traitement thermique supplémentaire dans une atmosphère gazeuse contenant de l'ammoniac NH_3 , soit par addition d'un composé contenant de l'azote, tels que les nitrures de manganèse MnN , de ferro-manganèse FeMnN , de chrome CrN , au séparateur de recuit constitué principalement de magnésie MgO . Les brames contiennent, en général, de l'aluminium, et éventuellement du titane Ti , du chrome Cr , du bore B , éléments connus pour leur aptitude à former les nitrures TiN , CrN , BN . Ce procédé visant la précipitation de fines particules (Si, Al) N au stade du recuit de recristallisation secondaire, la présence antérieure de fins précipités MnS et AlN n'est pas nécessaire. En conséquence, la remise en solution des particules grossières MnS et AlN est incomplète lors du réchauffage des brames, précédant le laminage à chaud. De plus, une remise en solution incomplète de l'aluminium est indispensable à la précipitation du nitrure de silicium.

[0010] Les brevets allemand DE 43 111 51 et européen EP 0 619 376 décrivent un procédé qui comprend :

- Un réchauffage des brames à une température qui est inférieure à la température de solubilité du sulfure de manganèse et qui est supérieure à la température de solubilité du sulfure de cuivre.

[0011] Dans ces conditions, les précipités de sulfure de cuivre sont dissous. Par contre, les précipités de sulfure de manganèse ne sont pas remis en solution et, se trouvant sous forme de particules grossières, ne jouent plus le rôle d'inhibiteur.

- Par suite de la précipitation, au cours du laminage à chaud, de plus de 60 % de l'azote sous forme de particules grossières AlN , les précipités de nitrure d'aluminium ne jouent pas non plus le rôle d'inhibiteur.

[0012] Dans le procédé décrit dans ces documents, de fines particules de sulfure de cuivre CuS , qui précipitent au cours du recuit de la tôle laminée à chaud constituent l'inhibiteur essentiel.

[0013] La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de tôle électrique à grains orientés pour la réalisation notamment de circuits magnétiques de transformateurs comprenant successivement :

- une coulée d'un acier en continu sous forme de brame ou de bande d'acier contenant notamment dans sa composition pondérale moins de 0,1 % de carbone, de 2,5 à 4 % de silicium et au moins les éléments aluminium, azote, manganèse, soufre, cuivre, destinés à former des précipités inhibiteurs de croissance normale, procédé dans lequel l'acier de composition pondérale suivante:
 - de 0,02 à 0,09 % de carbone,
 - de 2,5 à 4 % de silicium
 - de 0,027 à 0,17 % de manganèse
 - de 0,007 à 0,020 % de soufre
 - de 0,010 à 0,030 % d'aluminium
 - de 0,004 à 0,012 % d'azote
 - de 0,06 à 0,50 % de cuivre

de manière facultative, jusqu'à 0,15% d'étain, le reste étant le fer et les impuretés parmi lesquelles moins de 0,015% de phosphore, est soumis successivement après l'élaboration de la brame ou de la bande par coulée continue à,

- un réchauffage à une température supérieure à 1200°C et inférieure ou égale à 1300°C, afin que les précipités AlN , MnS , et CuS pris seul ou en combinaison puissent être remis en solution en quantité suffisante,
- un laminage à chaud de la brame ou de la bande pour l'obtention d'une tôle d'épaisseur comprise entre 1 et 5 mm pendant lequel les précipités CuS piègent une partie du soufre de l'acier,
- un bobinage à chaud de la tôle laminée à chaud entre 500°C et 700°C,
- un recuit de la tôle laminée à chaud,
- un laminage à froid à une épaisseur finale inférieure à 0,5 mm,
- un recuit de recristallisation primaire et de décarburation en atmosphère humide,
- une application, sur au moins une face de la tôle décarburée, d'un séparateur à base de magnésie MgO ,
- un recuit final de recristallisation secondaire et d'épuration, avant lequel, lors de la montée à température de ce recuit final de recristallisation secondaire, les fins précipités CuS se dissolvent progressivement, la libération du soufre s'accompagnant d'une fine précipitation de particules MnS ,
- une application d'un revêtement isolant et le recuit final de cuisson du revêtement.

[0014] Les autres caractéristiques de l'invention sont:

- on décarbure la bande de façon à ce que la teneur en oxygène du film d'oxyde formé soit inférieure à $800 \cdot 10^{-4} \%$,
- le produit résultant de la multiplication de la teneur en soufre par la teneur en manganèse est inférieur à $160 \cdot 10^{-5}$,
- 5 - le produit résultant de la multiplication de la teneur en azote par la teneur en aluminium est inférieur à $240 \cdot 10^{-6}$,
- l'acier est laminé à chaud de façon à faire précipiter l'azote sous forme de fines particules contenant notamment de l'azote et de l'aluminium de diamètre moyen inférieur à 100 nanomètres, le pourcentage d'azote précipité étant inférieur à 40 %,
- l'acier laminé à chaud est recuit de façon à faire précipiter l'azote sous forme de fines particules contenant notamment de l'azote et de l'aluminium de diamètre moyen inférieur à 100 nanomètres, le pourcentage d'azote précipité étant supérieur à 60 %,
- 10 - l'acier est laminé à chaud de façon à faire précipiter le soufre sous forme de particules dont le diamètre moyen est inférieur à 100 nanomètres,
- après recuit de la tôle laminée à chaud à une température comprise entre 850°C et 1150°C pendant 1 à 10 minutes et refroidissement, à une vitesse supérieure à 10°C par seconde à partir de 800°C, le laminage à froid à une épaisseur finale inférieure à 0,5 mm est effectué, en une seule opération comprenant plusieurs passes de laminage, avec un taux de réduction global supérieur à 70 %, la température de la tôle étant comprise entre 100°C et 300°C pendant au moins une passe de laminage,
- 15 - le laminage à froid, à une épaisseur finale inférieure à 0,5 mm, est effectué en deux opérations avec un recuit intermédiaire, à une température comprise entre 850°C et 1150°C pendant 1 à 10 minutes, suivi d'un refroidissement, à une vitesse supérieure à 10°C par seconde à partir de 800°C, le taux de réduction du second laminage à froid étant supérieur à 40 %, la température de la tôle étant comprise entre 100°C et 300°C pendant au moins une passe de laminage à froid lorsque le taux de réduction du second laminage à froid est supérieur à 70 %,
- 20 - préalablement au laminage à froid en deux opérations, la tôle est soumise à un recuit à une température comprise entre 850°C et 1150°C pendant 1 à 10 minutes, notamment si l'épaisseur finale de la tôle est inférieure à 0,27 mm,
- 25 - la magnésie contient, en plus des additions facultatives de dioxyde de titane, de bore ou d'un composé boré, au moins un composé soufré et/ou un composé soufré et azoté et/ou un composé de l'antimoine pris seuls ou en combinaison.
- la magnésie contient, en plus des additions facultatives de dioxyde de titane, de bore ou d'un composé contenant du bore, du soufre ou un ou plusieurs composés soufrés ou azotés choisis parmi le sulfate de magnésium, le sulfate de manganèse, l'urée, le thiosulfate de sodium.
- 30 - la magnésie contient, en plus des additions facultatives de dioxyde de titane, de bore ou d'un composé boré, au moins un composé soufré et azoté choisi parmi le sulfate d'ammonium, l'acide amidosulfurique (sulphamic acid), le thiosulfate d'ammonium.
- 35 - la magnésie contient, en plus des additions facultatives de dioxyde de titane, de bore ou d'un composé boré, du chlorure d'antimoine,

[0015] La description qui suit et les figures annexées, le tout donné à titre d'exemple non limitatif, fera bien comprendre l'invention.

40 [0016] La figure 1 est une courbe montrant la perte de masse en fonction de la température de réchauffage de la brame et illustrant la formation d'oxydes fusibles au-dessus de 1300°C..

[0017] La figure 2 présente, après laminage à chaud, la relation existant entre le diamètre moyen des précipités et le pourcentage en soufre de l'acier.

45 [0018] La figure 3 présente après décarburation, les densités de précipités en fonction de la température d'arrêt du recuit de recristallisation secondaire.

[0019] La présente invention concerne l'utilisation d'un acier de composition pondérale déterminée suivante: carbone compris entre 0,02 et 0,09 %, silicium compris entre 2,5 et 4 %, cuivre compris entre 0,06 et 0,50% et une sélection, du manganèse compris entre 0,027 et 0,17%, du soufre compris entre 0,007 et 0,020%, de l'aluminium compris entre 0,010 et 0,030%, de l'azote compris entre 0,004 et 0,012%, le reste étant du fer et des impuretés, composition soumise, après l'élaboration par coulée continue de la brame ou de la bande à un réchauffage à coeur à une température égale ou inférieure à 1300°C. En effet, selon la présente invention, il n'y a plus formation d'oxydes superficiels fusibles en dessous de cette température comme le montre la figure 1 pour un cycle total de réchauffage des brames de 4 h 30, le temps de maintien à la température visée de réchauffage étant d'une heure. La température de réchauffage de la brame est supérieure à 1200°C selon l'invention afin que les précipités AlN, MnS et CuS pris seuls ou en combinaison puissent être remis en solution en quantité suffisante lors du réchauffage de la brame afin de permettre la recristallisation secondaire et l'obtention d'une bonne qualité magnétique.

55 [0020] Selon la présente invention, les teneurs en manganèse, soufre, aluminium et azote sont choisies dans des fourchettes très étroites, ce qui permet la remise en solution quasi-totale et en quantité suffisante des précipités AlN,

EP 0 732 413 B1

MnS et CuS pris seuls ou en combinaison, lors du réchauffage des brames, avant laminage à chaud, à une température égale ou inférieure à 1300°C qui évite la formation superficielle d'oxydes fusibles.

[0021] Selon la présente invention, les précipités contenant du soufre et ou de l'azote sont en majeure partie remis en solution lors du réchauffage des brames par suite de l'adaptation de la composition chimique à la température plus faible de réchauffage. L'inhibiteur principal est le nitrure d'aluminium qui précipite peu au cours du laminage à chaud et essentiellement au cours du recuit de la tôle laminée à chaud sous forme de fines particules de diamètre moyen inférieur à 100 nanomètres. Le sulfure de manganèse est un inhibiteur complémentaire. Le cuivre a notamment un effet d'affinement de la taille de ces précipités AlN et MnS auxquels il peut être associé. Les précipités CuS qui piègent une partie du soufre de l'acier au stade du laminage à chaud contribue à la diminution du diamètre moyen des précipités comme le montre la figure 2. Ces précipités CuS, en faible quantité, après recuit de la tôle laminée à chaud, par rapport à celle des précipités AlN, sont remis en solution au cours de la montée en température lors du recuit de recristallisation secondaire. Ils ne participent donc pas de manière significative à l'inhibition. L'addition d'un ou de plusieurs composés soufrés et/ou azotés à la magnésie dont est enduite la tôle après décarburation renforce l'inhibition par AlN et MnS.

[0022] Les tôles d'acier à grains orientés selon l'invention sont fabriquées à partir des étapes successives suivantes :

- coulée continue de l'acier sous forme de brames d'épaisseur comprise entre 150 et 300 mm,
- réchauffage des brames à coeur à une température comprise entre 1200 °C et 1300°C,
- laminage à chaud à une épaisseur comprise entre 1 et 5 mm,
- bobinage entre 500°C et 700°C de la tôle laminée à chaud,
- recuit de la tôle laminée à chaud à une température comprise entre 850°C et 1150°C pendant 1 à 10 minutes suivi d'un refroidissement, à une vitesse supérieure à 10°C par seconde à partir de 800°C,
- laminage à froid à une épaisseur finale inférieure à 0,5 mm en une opération comprenant plusieurs passes avec un taux de réduction global supérieur à 70 %, la température de la tôle étant comprise entre 100°C et 300°C pendant au moins une passe de laminage à froid,
- ou laminage à froid à une épaisseur finale inférieure à 0,5 mm en deux opérations avec un recuit intermédiaire, effectué à une température comprise entre 850°C et 1150°C pendant 1 à 10 minutes suivi d'un refroidissement, à une vitesse supérieure à 10°C par seconde à partir de 800°C, le taux de réduction du second laminage à froid étant supérieur à 40 %, la température de la tôle étant comprise entre 100°C et 300°C pendant au moins une passe lorsque le taux de réduction global de ce second laminage à froid est supérieur à 70 %,

[0023] Dans le cas de deux opérations de laminage à froid avec recuit intermédiaire, un recuit facultatif de courte durée, de 1 à 10 minutes, entre 850°C et 1150°C avant le premier laminage à froid est susceptible de stabiliser la recristallisation secondaire notamment si l'épaisseur finale de la tôle est inférieure à 0,27 mm; la vitesse de refroidissement peut être plus lente.

- recuit de recristallisation primaire et de décarburation en atmosphère humide contenant de l'hydrogène et de l'azote à l'épaisseur finale,
- application sur au moins une face de la tôle d'un agent anti-collage constitué principalement de magnésie,
- recuit final de recristallisation secondaire et d'épuration du métal,
- application d'un revêtement isolant et recuit final de cuisson du revêtement.

[0024] L'acier à grains orientés selon l'invention, ayant subi les étapes de fabrication précédemment décrites, contient de 0,02 à 0,09 % de carbone, de 2,5 à 4 % de silicium, de 0,027 à 0,17 % de manganèse, de 0,007 à 0,020 % de soufre, de 0,010 à 0,030 % d'aluminium, de 0,004 à 0,012 % d'azote, de 0,06 % à 0,50 % de cuivre, et de manière facultative jusqu'à 0,15 % d'étain, le reste étant du fer et les impuretés.

[0025] Le produit résultant de la multiplication de la teneur en soufre par la teneur en manganèse est inférieur ou égal à $160 \cdot 10^{-5}$:

$$(\% S) \times (\% Mn) < 160 \cdot 10^{-5}$$

Le produit résultant de la multiplication de la teneur en azote par la teneur en aluminium est inférieur à $240 \cdot 10^{-6}$:

$$(\% N) \times (\% Al) < 240 \cdot 10^{-6}$$

Le pourcentage d'azote précipité après laminage à chaud, sous forme de fines particules de diamètre moyen inférieur à 100 nanomètres, est inférieur à 40 %.

Le pourcentage d'azote précipité, après laminage à chaud et recuit, sous forme de fines particules de diamètre moyen inférieur à 100 nanomètres, est supérieur à 60 %.

La magnésie utilisée comme séparateur lors du recuit de recristallisation secondaire et de purification à haute température peut contenir, seul ou en mélange, du soufre ou un ou plusieurs composés soufrés ou azotés choisis parmi le sulfate de magnésium et/ou le sulfate de manganèse et/ou le thiosulfate de sodium, et/ou l'urée, un ou plusieurs composés soufrés et azotés choisis parmi, l'acide amidosulfurique, (sulphamic acid) et/ou le sulfate d'ammonium et/ou le thiosulfate d'ammonium, le chlorure d'antimoine, du bore ou un composé du bore et du dioxyde de titane.

[0026] La figure 2 présente, après laminage à chaud, la relation existant entre le diamètre moyen des précipités et le pourcentage en soufre de l'acier, dans le cas d'une remise en solution quasi-totale de l'ensemble des précipités lors du réchauffage de la brame. Afin d'obtenir une fine précipitation après laminage à chaud, la teneur en soufre selon la présente invention est limitée à 0,020 %.

[0027] Les fins précipités MnS jouant un rôle actif d'inhibiteur secondaire lors du recuit de recristallisation secondaire, la teneur en soufre doit être au moins égale à 0,007 % pour obtenir une quantité suffisante de ces précipités.

[0028] La teneur en manganèse selon la présente invention doit être supérieure à 0,027 % pour obtenir la précipitation d'une quantité suffisante de fins précipités MnS exerçant un effet inhibiteur et avoir une disponibilité en manganèse libre dans le cas d'apport de soufre par le canal d'additif à la magnésie en vue du renforcement du pouvoir inhibiteur des précipités MnS. Elle est limitée à 0,17 % pour éviter la présence d'une précipitation grossière de MnS dans les brames et une remise en solution incomplète lors du réchauffage entre 1200 et 1300°C avant laminage à chaud.

[0029] Selon la présente invention, le respect de la condition $[\% S] \times [\% Mn] < 160 \cdot 10^{-5}$ favorise la présence de fins précipités MnS dans les brames et leur remise en solution entre 1200°C et 1300°C avant laminage à chaud. Dans le procédé selon la présente invention, la teneur en azote doit être supérieure à 0,004 % afin d'obtenir une précipitation suffisante de fins précipités AlN, inhibiteur principal, au cours du recuit de la tôle laminée à chaud. La teneur en azote est limitée à 0,012 % pour éviter la formation de soufflures (blistering) à la surface de l'acier. La condition $(\% N) \times (\% Al) < 240 \cdot 10^{-6}$ permet d'obtenir la mise en solution quasi complète des précipités AlN lors du réchauffage des brames entre 1200°C et 1300°C avant laminage à chaud.

[0030] Selon la présente invention, la teneur en aluminium doit être égale ou supérieure à 0,010 % d'une part, pour que la quantité des précipités AlN formés au cours du recuit de la tôle laminée à chaud soit suffisante, AlN étant l'inhibiteur principal et d'autre part, pour avoir une disponibilité en aluminium libre, dans le cas d'apport d'azote par le canal d'additif à la magnésie en vue du renforcement du pouvoir inhibiteur des précipités AlN. La teneur en aluminium est inférieure à 0,030 % pour éviter la précipitation de particules grossières AlN pendant la phase finale du laminage à chaud.

[0031] Outre les éléments mentionnés ci-dessus, l'acier peut contenir jusqu'à 0,15 % d'étain qui exerce un effet bénéfique sur l'inhibition.

[0032] Dans le procédé selon la présente invention qui utilise des teneurs en soufre et en aluminium plus faibles que dans le procédé de réchauffage des brames à plus haute température, la densité des précipités inhibiteurs contenant, soit du soufre et du manganèse, soit de l'azote et de l'aluminium, peut s'avérer insuffisante pour obtenir une recristallisation secondaire complète et une homogénéité de la qualité magnétique. Afin d'accroître la stabilité de la recristallisation secondaire et éviter ainsi une dispersion des valeurs des caractéristiques magnétiques, il est, de préférence, ajouté à la magnésie un ou plusieurs composés contenant du soufre et ou de l'azote ou de l'antimoine qui permettent la formation d'un complément d'inhibiteurs, soit à base de soufre et manganèse, soit à base d'azote et d'aluminium, soit à base d'antimoine pendant la montée en température précédant le début de la recristallisation secondaire.

[0033] La présente invention est illustrée à partir des observations et des exemples suivants, le tableau 1 donnant la composition chimique des aciers testés. Les aciers n° 2 à 5 et 7 sont des aciers selon la présente invention. Les aciers 1, 6, 8 et 9 sont des aciers de référence. La teneur en phosphore, élément résiduel, selon la présente invention, est inférieure à 0,015 %.

[0034] L'acier n° 1 est un acier de référence contenant 0,021 % de soufre et 0,030 % d'aluminium (Acier n° 1, Tableau 1) dont une brame a été réchauffée à 1400°C avant laminage à chaud, de façon à dissoudre la majorité des précipités AlN, MnS, CuS de taille grossière. Le laminage à froid a été réalisé selon l'invention, en une seule opération après recuit de la tôle laminée à chaud à 1120°C. Les propriétés magnétiques obtenues à l'épaisseur finale de 0,285 mm sont : $W(1,7 / 50) = 1,03 \text{ Watt/kg}$; $B800 = 1,91 \text{ T}$

[0035] Dans les mêmes conditions, mais avec une température de réchauffage de la brame d'acier N° 1 de 1280°C, les propriétés magnétiques obtenues à l'épaisseur de 0,285 mm sont médiocres parce que le produit du pourcentage de soufre par le pourcentage de manganèse est supérieur à $160 \cdot 10^{-5}$:

$W(1,7 / 50) = 1,65 \text{ Watt/kg}$; $B800 = 1,72 \text{ T}$

[0036] Dans le cadre des exemples présentés ci-dessous décrivant la présente invention, les tôles d'acier ont été fabriquées de la manière suivante :

EP 0 732 413 B1

- coulée continue de brames d'acier d'épaisseur 210 mm,
- réchauffage de brame à coeur à une température comprise entre 1200°C et 1300°C, avec une montée en température en 3 heures 30 minutes et un maintien à la température visée de 1 heure,
- laminage à chaud préliminaire jusqu'à l'épaisseur de 45 mm en 5 passes,
- 5 - laminage à chaud de finition en 7 passes jusqu'à l'épaisseur de 2,3 mm, la température de début du laminage à chaud de finition étant comprise entre 1070°C et 1000°C, la température finale de laminage à chaud étant comprise entre 965°C et 915°C,
- bobinage de la tôle laminée à chaud à la température de 530 °C ou 640°C,
- 10 - recuit de la tôle laminée à chaud avec une montée en température d'environ 60 secondes, maintien à 950°C pendant 160 secondes, refroidissement de la tôle laminée à chaud avec un temps de passage entre 700°C et 300°C inférieur à 15 secondes,
- laminage à froid jusqu'à l'épaisseur finale en six passes correspondant à des taux de réduction à froid successifs d'environ 30 %, la température de laminage atteignant la température de 230°C à la troisième passe, (pour les exemples 2 à 9)
- 15 - recristallisation et décarburation en atmosphère N₂/H₂ humide entre 800°C et 850°C, la durée du traitement thermique étant inférieure à 500 secondes,
- enduction de la tôle avec un lait de magnésie et séchage,

Le lait de magnésie est constitué de 150 g de MgO par litre d'eau. A ce lait on ajoute les additifs.

- 20 **[0037]** Le pourcentage en un élément d'additif à la magnésie (Ti, B, S, Sb, N) est le quotient de la masse de l'élément par la masse de magnésie sèche multiplié par 100.

- recuit lent de recristallisation secondaire avec une montée en température de 15°C/h sous atmosphère 25 % N₂-75 % H₂ entre 650°C et 1200°C et épuration du métal à 1200°C sous hydrogène,
- 25 - application d'un revêtement isolant et cuisson du revêtement.

Le revêtement est composé de silice, d'un phosphate d'aluminium et d'acide chromique

Exemple 1

- 30 **[0038]** Après réchauffage de la brame à 1280°C, laminage à chaud et bobinage de la tôle à 530°C, l'acier n° 2 a été laminé à froid jusqu'à l'épaisseur intermédiaire de 0,74 mm, a subi un recuit de 90 secondes à 1050°C suivi d'un refroidissement, très rapide à partir de 800°C avec un temps de passage entre 700°C et 300°C inférieur à 15 secondes, et a été ensuite laminé jusqu'à l'épaisseur finale de 0,285 mm qui correspond à un taux de deuxième réduction à froid
- 35 de 61 %. Après poursuite du traitement comme indiqué précédemment, les caractéristiques magnétiques obtenues sont les suivantes :

Pertes (1,7 / 50) = 1,27 W/kg
B 800 = 1,85 T

40

Exemple 2

- 45 **[0039]** Après réchauffage de la brame à 1280°C, laminage à chaud et bobinage à 530°C, recuit de la tôle laminée à chaud à 950°C pendant 160 secondes, refroidissement, très rapide à partir de 800°C, laminage à froid jusqu'à l'épaisseur finale de 0,285 mm, ce qui correspond à un taux de réduction à froid de 87 %, et poursuite du traitement comme indiqué précédemment, les caractéristiques magnétiques obtenues pour l'acier n° 3 sont les suivantes :

Pertes (1,7 / 50) = 1,03 W/kg
B 800 = 1,93 T

50

- [0040]** D'après ces deux exemples, il apparaît que le taux de réduction du laminage à froid final doit être supérieur à 70 % pour obtenir les meilleures propriétés magnétiques.

- [0041]** Dans les exemples 1 et 2, le séparateur de recuit était constitué de magnésie contenant 0,080 % de bore et 1,2% de l'élément titane à l'état de dioxyde de titane TiO₂.

55

Exemple 3

- [0042]** Dans les conditions de l'exemple 2, 10 % de soufre à l'état de sulfate d'ammonium sont ajoutés à la magnésie.

EP 0 732 413 B1

Les caractéristiques magnétiques suivantes sont obtenues pour l'acier n° 2 :

	Sans addition de (NH ₄) ₂ SO ₄	Avec addition de 10 % (NH ₄) ₂ SO ₄
B800	1,89 T	1,94 T

10

Exemple 4

[0043] Dans les conditions de l'exemple 2, 3 % en masse de soufre à l'état de sulfate de magnésium sont ajoutés à la magnésie. Les caractéristiques magnétiques obtenues pour l'acier n° 2 sont les suivantes :

15

Pertes (1,7 / 50) = 1,02 W/kg
B 800 = 1,94 T

Exemple 5

20

[0044] Dans les conditions de l'exemple 2, 1 % de soufre à l'état d'acide amidosulfurique est ajouté à la magnésie. Les caractéristiques magnétiques obtenues pour l'acier n° 2 sont les suivantes :

25

Pertes (1,7 / 50) = 1,01 W/kg
B 800 = 1,94 T

Exemple 6

30

[0045] Dans les conditions de l'exemple 2, 0,026% de l'élément antimoine à l'état de chlorure d'antimoine est ajouté à la magnésie. Les caractéristiques magnétiques obtenues pour l'acier n° 2 sont les suivantes:

Pertes (1,7 / 50) = 1,03 W/kg
B 800 = 1,92 T

35

Exemple 7

[0046] Dans les conditions de l'exemple 2 avec une température de recuit de la bande laminée à chaud de 1050°C, 0,93% d'azote à l'état d'urée est ajouté à la magnésie. Les caractéristiques obtenues pour l'acier n° 7 sont les suivantes:

40

Pertes (1,7 / 50) = 1,06 W/kg
B 800 = 1,91 T

Exemple 8

45

[0047] Dans les conditions de l'exemple 2, mais avec une température de recuit de la bande laminée à chaud de 1080°C et une magnésie contenant 3,6% de l'élément titane à l'état de dioxyde de titane, 0,10% de bore et exempte d'additifs soufrés et ou azotés et de chlorure d'antimoine, les caractéristiques obtenues pour l'acier n°8 sont les suivantes:

50

Pertes (1,7 / 50) = 0,98 W/kg
B 800 = 1,93 T

Exemple 9

55

[0048] Dans les conditions de l'exemple 2, mais avec une température de réchauffage de la brame de 1240°C, une température de recuit de la bande laminée à chaud égale à 1050°C, et une magnésie contenant 1,5% de soufre à l'état d'acide amidosulfurique, les caractéristiques magnétiques obtenues pour l'acier n°9 ont été les suivantes:

Pertes (1,7 / 50) = 1,03 W/kg
B 800 = 1,92 T

- 5 [0049] L'addition de soufre ou d'un composé soufré (sulfate de magnésium, manganèse, thiosulfate de sodium) à la magnésie permet de renforcer l'inhibition par les précipités contenant du manganèse et du soufre au cours du recuit de recristallisation secondaire.
- [0050] L'addition à la magnésie d'un composé azoté (urée) permet d'introduire dans l'acier de l'azote qui renforce l'inhibition par les précipités contenant de l'azote et de l'aluminium.
- 10 [0051] L'addition à la magnésie d'un composé soufré et azoté (thiosulfate d'ammonium, acide amidosulfurique qui contient à la fois 33 % de soufre et 14 % d'azote) permet d'introduire dans l'acier à la fois du soufre et de l'azote pour renforcer l'inhibition par les précipités contenant, d'une part, du manganèse et du soufre et, d'autre part, de l'azote et de l'aluminium. Le soufre et l'azote diffusant dans l'acier, il en résulte une précipitation complémentaire de très fines particules inhibitrices avant le début de la recristallisation secondaire.
- L'effet bénéfique de l'azote associé au soufre est illustré par le fait que le pourcentage en soufre utilisé dans l'exemple 15 5 est inférieur à celui utilisé dans l'exemple 4.
- L'addition à la magnésie de sulfate d'ammonium permet également un apport simultané de soufre et d'azote. L'addition à la magnésie de chlorure d'antimoine permet l'introduction dans l'acier de l'élément antimoine, qui en ségrégeant aux joints des grains, joue le rôle d'inhibiteur. L'addition d'un composé soufré soluble dans l'eau est préférée à l'addition possible de soufre élémentaire insoluble car la dispersion dans le lait de magnésie est plus homogène. L'addition, à 20 la magnésie, de composés contenant du soufre, de l'azote et de l'antimoine favorise l'obtention d'une qualité magnétique homogène sur la longueur de la bande de tôle bobinée.
- [0052] Le tableau n° 2 montre que selon l'invention, le pourcentage d'azote précipité dans la tôle laminée à chaud est inférieur à 40 %. L'abaissement de la température de bobinage permet de réduire sensiblement le pourcentage d'azote précipité, jusqu'à moins de 5 % dans le cas de l'acier n° 3 réchauffé à 1280°C, laminé à chaud et bobiné à 25 530°C. A cette température de bobinage, le pourcentage d'azote précipité reste très faible lorsque la température de réchauffage de brame diminue de 1280°C à 1240°C, température habituelle de réchauffage des aciers au carbone.
- [0053] D'une manière générale, l'abaissement de la température de bobinage à moins de 600°C permet d'éviter la précipitation de particules grossières n'exerçant pas d'effet inhibiteur.
- [0054] La quantité d'azote combinée à l'aluminium a été déterminée à partir du dosage de l'aluminium précipité. Par 30 réchauffage des brames entre 1200°C et 1300°C selon la présente invention, il est possible d'obtenir, grâce au contrôle strict des teneurs en Mn, S, Al et N, un faible pourcentage d'azote précipité à l'état laminé à chaud, ce que ne permet pas les teneurs plus élevées caractérisant le procédé connu de réchauffage des brames à température supérieure à 1350°C.
- [0055] Le tableau n° 3 montre que selon l'invention, le pourcentage d'azote précipité est supérieur à 60 % après 35 recuit de la tôle laminée à chaud à 950°C.
- [0056] Le tableau n° 4 montre que, selon l'invention, le diamètre moyen des précipités contenant de l'azote et de l'aluminium, obtenus par recuit de 160 secondes de la tôle laminée à chaud d'acier n° 2, bobinée à 530°C, est inférieur à 50 nanomètres dans un large domaine de température de recuit.
- [0057] Les précipités contenant de l'azote et de l'aluminium pourront donc jouer un rôle actif d'inhibiteur.
- 40 [0058] L'effet du cuivre a été analysé dans le cadre de la présente invention.
- [0059] Le tableau n° 5 donne le diamètre moyen et la densité des précipités après réchauffage à 1280°C de la brame d'acier n° 2 à 0,15 % de cuivre, laminage à chaud à l'épaisseur 2,3 mm et bobinage à 640°C.
- [0060] A titre de comparaison, les caractéristiques des précipités de la tôle laminée à chaud à l'épaisseur 2,3 mm et bobinée à 640°C de l'acier de référence n° 1 à 0,09 % de cuivre sont présentées. Il apparaît, d'après le tableau n° 45 5, que l'augmentation de la teneur en cuivre se traduit par une augmentation de la densité des précipités CuS et AlNCuS et une diminution de leur diamètre moyen. Les combinaisons de composés précipités sont désignées par la nature des éléments constitutifs sans tenir compte des proportions.
- [0061] Dans la tôle d'acier n° 2 à l'état brut de laminage à chaud, les particules CuS et AlNCuS de petit diamètre sont majoritaires, celles contenant du manganèse sont minoritaires. L'addition de cuivre et le piégeage du soufre par le cuivre permettent d'éviter, au cours du laminage à chaud, la formation de particules grossières contenant du manganèse, de diamètre trop important pour jouer un rôle d'inhibiteur. L'examen du tableau n° 4 montre une diminution du nombre des particules contenant du cuivre lorsque la température de recuit de la tôle laminée à chaud augmente, mettant en évidence la dissolution partielle des particules contenant Al, N, Cu, S.
- 50 [0062] La figure 3 indique l'évolution de la densité des précipités CuS et MnCuS après décarburation et au cours du recuit de recristallisation secondaire de l'acier n° 6 qui ne contient pas d'aluminium, composition choisie afin de faciliter le comptage des précipités par microscopie électronique en transmission. Cet acier, dont les brames ont été réchauffées à 1400°C, a subi deux opérations de laminage à froid avec recuit intermédiaire à 950°C, le taux de réduction du second laminage à froid étant de 60 %.
- 55

[0063] Les fins précipités CuS se dissolvent progressivement avant la recristallisation secondaire qui intervient vers 950°C, la libération de soufre s'accompagnant d'une fine précipitation de particules MnS. Les particules identifiées au microscope électronique sont des MnCuS car le cuivre précipite sur les particules MnS lors du refroidissement. D'après la présente invention, les fines particules CuS ne jouent pas un rôle inhibiteur décisif pour le développement de la recristallisation secondaire.

[0064] Dans l'acier n°2, le pourcentage des précipités CuS de diamètre moyen inférieur à 100 nm est inférieur à 3 % de la population totale, après recuit de la tôle laminée à chaud. Ce sont des précipités MnS formés après décarburation et avant recristallisation secondaire qui renforcent l'inhibition par les précipités contenant de l'azote et de l'aluminium.

[0065] Selon la présente invention, la teneur en cuivre doit être supérieure à 0,06 % pour obtenir une précipitation fine aux stades laminé à chaud et laminé à chaud et recuit. L'augmentation de la teneur en cuivre favorise l'affinement de la précipitation. La teneur en cuivre est limitée à 0,50 % pour éviter les problèmes de décapage de la tôle obtenue.

[0066] Comme il a été démontré, il est possible de fabriquer, par réchauffage des brames à température supérieure à 1200°C et égale ou inférieure à 1300°C, des tôles d'acier électrique à grains orientés qui présentent, soit les propriétés magnétiques des tôles classiques (B 800 < 1,86 T) grâce à un laminage à froid en deux opérations séparées par un recuit intermédiaire et un taux de réduction au second laminage à froid compris entre 40 et 70 %, soit les propriétés magnétiques des tôles à haute perméabilité (B 800 > 1,88 T) grâce à une seule opération de laminage à froid précédé d'un recuit ou à un laminage à froid en deux opérations séparées par un recuit intermédiaire, le taux de réduction de l'opération finale de laminage à froid étant supérieur à 70 %. L'abaissement de la température de réchauffage par rapport au procédé connu permet d'éviter la formation d'oxydes liquides encrassant le four.

[0067] Dans le cas d'un laminage à froid final, avec un taux de réduction supérieur à 70%, on peut obtenir soit les propriétés magnétiques des tôles classiques (B800 < 1,86 T), soit les propriétés magnétiques des tôles à haute perméabilité. (B800 > 1,88 T)

[0068] On a remarqué, que le niveau des pertes diminue et que le niveau du B800 augmente en fonction de la réduction de la teneur massique en oxygène du film d'oxyde superficiel formé pendant l'opération de décarburation. L'abaissement de la teneur en oxygène du film d'oxyde superficiel, principalement constitué de silice et contenant moins de 20% d'oxyde de fer, en dessous de $800 \cdot 10^{-4}\%$ (environ 1,8 g d'oxygène par m²) permet une amélioration des propriétés magnétiques, d'autant plus marquée que cet abaissement est élevé.

[0069] Le procédé de la présente invention décrit pour des brames de coulée continue d'épaisseur comprise entre 150 et 300 mm peut être appliqué aux brames plus minces, d'épaisseur comprise entre 15 et 100 mm environ.

[0070] Le procédé de la présente invention peut être aussi appliqué à des bandes minces obtenues par coulée d'acier liquide entre deux rouleaux, d'épaisseur supérieure à 2 mm, les bandes étant réchauffées entre 1200°C et 1300°C, avant de subir le laminage à chaud.

[0071] Le nombre de passes du laminage à chaud préliminaire et du laminage à chaud de finition est fonction de l'épaisseur du produit coulé en continu et de l'épaisseur visée à l'état laminé à chaud. Si l'épaisseur du produit coulé en continu est suffisamment faible, le laminage à chaud préliminaire peut être supprimé.

[0072] La durée totale du cycle de réchauffage du produit coulé en continu est fonction de son épaisseur. Plus cette épaisseur est faible, plus la température de réchauffage est rapidement atteinte à cœur.

Tableau n° 1 :

Analyse chimique (pourcentage massique) des brames								
Repère Acier	Si	C	Mn	S	Al	N	Cu	Sn
1	3,16	0,060	0,081	0,021	0,030	0,0074	0,09	< 0,015
2	3,15	0,044	0,080	0,011	0,025	0,0086	0,151	< 0,015
3	3,18	0,057	0,081	0,015	0,021	0,0072	0,154	< 0,015
4	3,16	0,059	0,079	0,014	0,026	0,0073	0,150	< 0,015
5	3,15	0,058	0,079	0,012	0,021	0,0093	0,151	< 0,015
6	3,21	0,042	0,058	0,020	0,001	0,0042	0,205	< 0,015
7	3,12	0,058	0,080	0,015	0,024	0,0074	0,149	< 0,015
8	3,26	0,054	0,079	0,015	0,019	0,0066	0,010	0,069
9	3,12	0,056	0,078	0,011	0,019	0,0068	0,014	< 0,015

EP 0 732 413 B1

Tableau n° 2 :

5	Pourcentage d'azote précipité après laminage à chaud			
	Repère Acier	Température de réchauffage des brames (°C)	Température de bobinage (°C)	% N précipité
	1	1400	640	40
	2	1280	530	21
10	3	1280	640 530	24 3
	4	1280	640 530	37 12
15	5	1245	640	34
	8	1240	530	12
		1280	530	7
20	9	1240	530	9
		1280	530	3

Tableau n° 3 :

25	Pourcentage d'azote précipité après recuit de la tôle laminée à chaud.			
	Repère Acier	Température de réchauffage des brames (°C)	Température de bobinage (°C)	% N précipité
	2	1280	530	75
30	3	1280	640 530	74 75
	4	1280	640 530	77 82

40		Température de recuit (°C)	Diamètre moyen (nm)	Ecart-type (nm)	Densité (nombre/μm ²)	Nature des précipités
	Acier n° 2	900°C	27.05	14.59	13.2	AlNCuS
		950°C	29.02	17.18	9.0	AlN et AlNCuS
		1000°C	32.49	20.49	7.3	AlN en majorité
45	Acier n° 1 de réf	1120°C	38.8	25.1	7.5	AlN et AlNCuS

50 **Tableau n° 4 : Influence de la température de recuit de la tôle laminée à chaud sur le diamètre moyen, la densité et la nature des précipités contenant de l'aluminium.**

55

		CuS	MnCuS	MnS	AlNCuS	AlNMnCuS	AlNMnS	Total
Acier n° 1 de réf	Diamètre moyen (nm)	87.3	141.5		64.7	102.4		104.3
	Densité (nombre/ μm^2)	0.178	0.474	0	0.346	0.272	0	1.269
Acier n° 2	Diamètre moyen (nm)	69.4	143.1	85.8	45.9	77.0	70.9	62.3
	Densité (nombre/ μm^2)	0.355	0.079	0.015	0.686	0.138	0.010	1.288

Tableau n° 5 : Caractéristiques des précipités à l'état brut de laminage à chaud.
(avant recuit)

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une tôle d'acier électrique à grains orientés pour la réalisation notamment de circuits magnétiques de transformateurs comprenant successivement:

- une coulée d'un acier en continu sous forme de brame ou de bande d'acier contenant notamment dans sa composition pondérale moins de 0,1 % de carbone, de 2,5 à 4 % de silicium et au moins les éléments aluminium, azote, manganèse, soufre, cuivre, destinés à former des précipités inhibiteurs de croissance normale, procédé dans lequel l'acier, de composition pondérale suivante:
 - de 0,02 à 0,09 % de carbone,
 - de 2,5 à 4 % de silicium
 - de 0,027 à 0,17 % de manganèse
 - de 0,007 à 0,020 % de soufre
 - de 0,010 à 0,030 % d'aluminium
 - de 0,004 à 0,012 % d'azote
 - de 0,06 à 0,50 % de cuivre

de manière facultative, jusqu'à 0,15% d'étain,
le reste étant le fer et les impuretés parmi lesquelles moins de 0,015% de phosphore, est soumis successivement après l'élaboration de la brame ou de la bande par coulée continue à,

- un réchauffage à une température supérieure à 1200°C et inférieure ou égale à 1300°C, afin que les précipités AlN, MnS, et CuS pris seul ou en combinaison puissent être remis en solution en quantité suffisante,
- un laminage à chaud de la brame ou de la bande pour l'obtention d'une tôle d'épaisseur comprise entre 1 et 5 mm pendant lequel les précipités CuS piègent une partie du soufre de l'acier,
- un bobinage à chaud de la tôle laminée à chaud entre 500°C et 700°C,
- un recuit de la tôle laminée à chaud,
- un laminage à froid à une épaisseur finale inférieure à 0,5 mm,
- un recuit de recristallisation primaire et de décarburation en atmosphère humide,
- une application, sur au moins une face de la tôle décarburee, d'un séparateur à base de magnésie MgO,
- un recuit final de recristallisation secondaire et d'épuration, avant lequel, lors de la montée à température de ce recuit final de recristallisation secondaire, les fins précipités CuS se dissolvent progressivement, la libération du soufre s'accompagnant d'une fine précipitation de particules MnS.

EP 0 732 413 B1

- une application d'un revêtement isolant et le recuit final de cuisson du revêtement.
- 2. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce qu'on** décarbure la bande de façon à ce que la teneur en oxygène du film d'oxyde formé soit inférieure à $800 \cdot 10^{-4} \%$.
- 5 3. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le produit résultant de la multiplication de la teneur en soufre par la teneur en manganèse est inférieur à $160 \cdot 10^{-5}$.
- 10 4. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le produit résultant de la multiplication de la teneur en azote par la teneur en aluminium est inférieur à $240 \cdot 10^{-6}$.
- 15 5. Procédé selon les revendications 1 à 4 **caractérisé en ce que** l'acier est laminé à chaud de façon à faire précipiter l'azote sous forme de fines particules contenant notamment de l'azote et de l'aluminium de diamètre moyen inférieur à 100 nanomètres, le pourcentage d'azote précipité étant inférieur à 40 %.
- 20 6. Procédé selon les revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** l'acier laminé à chaud est recuit de façon à faire précipiter l'azote sous forme de fines particules contenant notamment de l'azote et de l'aluminium de diamètre moyen inférieur à 100 nanomètres, le pourcentage d'azote précipité étant supérieur à 60 %.
- 25 7. Procédé selon les revendications 1 à 6 **caractérisé en ce que** l'acier est laminé à chaud de façon à faire précipiter le soufre sous forme de particules dont le diamètre moyen est inférieur à 100 nanomètres.
- 30 8. Procédé selon les revendications 1 à 7 **caractérisé en ce qu'après** recuit de la tôle laminée à chaud à une température comprise entre 850°C et 1150°C pendant 1 à 10 minutes et refroidissement, à une vitesse supérieure à 10°C par seconde à partir de 800°C , le laminage à froid à une épaisseur finale inférieure à 0,5 mm est effectué, en une seule opération comprenant plusieurs passes, avec un taux de réduction global supérieur à 70 %, la température de la tôle étant comprise entre 100 et 300°C pendant au moins une passe du laminage à froid.
- 35 9. Procédé selon les revendications 1 à 7 **caractérisé en ce que** laminage à froid, à une épaisseur finale inférieure à 0,5 mm, est effectué en deux opérations avec un recuit intermédiaire, à une température comprise entre 850°C et 1150°C pendant 1 à 10 minutes, suivi d'un refroidissement, à une vitesse supérieure à 10°C par seconde à partir de 800°C , le taux de réduction du second laminage à froid étant supérieur à 40 %, la température de la tôle étant comprise entre 100°C et 300°C pendant au moins une passe de laminage à froid lorsque le taux de réduction du second laminage à froid est supérieur à 70 %.
- 40 10. Procédé selon la revendication 9 **caractérisé en ce que** préalablement au laminage à froid en deux opérations, la tôle est soumise à un recuit à une température comprise entre 850°C et 1150°C pendant 1 à 10 minutes, notamment si l'épaisseur de la tôle est inférieure à 0,27 mm.
- 45 11. Procédé selon les revendications 1 à 10 **caractérisé en ce que** la magnésie contient, en plus des additions facultatives de dioxyde de titane, de bore ou d'un composé boré, au moins un composé soufré ou azoté, un composé soufré et azoté, un composé de l'antimoine, pris seuls ou en combinaison.
- 50 12. Procédé selon les revendications 1 à 10 **caractérisé en ce que** la magnésie contient, en plus des additions facultatives de dioxyde de titane, de bore ou d'un composé boré, au moins un composé soufré et ou azoté choisi parmi le sulfate de magnésium, le sulfate de manganèse, le thiosulfate de sodium.
- 13. Procédé selon les revendications 1 à 10 **caractérisé en ce que** la magnésie contient, en plus des additions facultatives de dioxyde de titane, de bore ou d'un composé boré, au moins un composé soufré et ou azoté choisi parmi le sulfate d'ammonium, le thiosulfate d'ammonium, l'acide amidosulfurique, l'urée.
- 14. Procédé selon les revendications 1 à 10 **caractérisé en ce que** la magnésie contient, en plus des additions facultatives de dioxyde de titane, de bore et ou d'un composé boré, du chlorure d'antimoine.

55

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines kornorientierten Elektrostahlblechs zur Herstellung insbesondere von Magnetkrei-

EP 0 732 413 B1

sen von Transformatoren, umfassend nacheinander:

- 5
 - Stranggießen eines Stahls in Brammen oder Bändern, der in seiner Gewichts zusammensetzung insbesondere weniger als 0,1% Kohlenstoff, 2,5 bis 4% Silizium und zumindest die Elemente Aluminium, Stickstoff, Mangan, Schwefel, Kupfer enthält, die dazu bestimmt sind, Niederschläge zu bilden, die das Normalwachstum hemmen, wobei bei diesem Verfahren der Stahl mit folgender Gewichts zusammensetzung:
 - 0,02 bis 0,09% Kohlenstoff,
 - 2,5 bis 4% Silizium,
 - 0,027 bis 0,17% Mangan,
 - 10
 - 0,007 bis 0,020% Schwefel,
 - 0,010 bis 0,030% Aluminium,
 - 0,004 bis 0,012% Stickstoff,
 - 0,06 bis 0,50% Kupfer,
 - 15
 - fakultativ bis 0,15% Zinn,
 - wobei der Rest aus Eisen und Verunreinigungen, darunter weniger als 0,015 % Phosphor, besteht, nach Erzeugen der Bramme oder des Bandes durch Strangguss nacheinander durch folgende Schritte behandelt wird:
 - 20
 - Erhitzen auf eine Temperatur über 1200°C und unter oder gleich 1300°C, damit die Niederschläge aus AlN, MnS und CuS, alleine oder in Kombination, in ausreichender Menge gelöst werden können;
 - Warmwalzen der Bramme oder des Bandes, um ein Blech mit einer Dicke zwischen 1 und 5 mm zu erhalten, wobei die CuS-Niederschläge während dieses Vorgangs einen Teil des Schwefels des Stahls einfangen;
 - 25
 - Warmrollen des warmgewalzten Blechs zwischen 500°C und 700°C;
 - Glühen des warmgewalzten Blechs;
 - 30
 - Kaltwalzen bis auf eine endgültige Dicke von unter 0,5 mm;
 - Glühen zur primären Rekristallisation und zum Entkohlen in feuchter Atmosphäre;
 - Aufbringen eines Separators auf Magnesiumoxidbasis MgO auf zumindest eine Seite des entkohlten Blechs;
 - 35
 - abschließendes Glühen zur sekundären Rekristallisation und Reinigung, vor dem sich beim Temperaturanstieg dieses abschließenden Glühens zur sekundären Rekristallisation die feinen CuS-Niederschläge allmählich lösen, wobei die Freisetzung von Schwefel mit einem feinen Niederschlag von MnS-Partikeln einhergeht;
 - 40
 - Aufbringen eines isolierenden Überzugs und abschließendes Glühen zum Einbrennen des Überzugs.
 - 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Band entkohlt wird, derart **dass** der Sauerstoffgehalt des gebildeten Oxidfilms unter $800 \cdot 10^{-4}\%$ liegt.
 - 45 3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Produkt, das sich aus der Multiplikation des Schwefelgehalts mit dem Mangangehalt ergibt, unter $160 \cdot 10^{-5}$ beträgt.
 - 4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Produkt, das sich aus der Multiplikation des Stickstoffgehalts mit dem Aluminiumgehalt ergibt, unter $240 \cdot 10^{-6}$ beträgt.
 - 50 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Stahl so warmgewalzt wird, **dass** sich der Stickstoff in Form feiner Partikel mit einem mittleren Durchmesser von unter 100 Nanometer niederschlägt, die insbesondere Stickstoff und Aluminium enthalten, wobei der Prozentanteil des niedergeschlagenen Stickstoffs unter 40% beträgt.
 - 55 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der warmgewalzte Stahl so geglüht wird, **dass** sich der Stickstoff in Form feiner Partikel mit einem mittleren Durchmesser von unter 100 Nanometer niederschlägt, die insbesondere Stickstoff und Aluminium enthalten, wobei der Prozentanteil des niedergeschla-

genen Stickstoffs über 60% beträgt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Stahl so warmgewalzt wird, **dass** sich der Schwefel in Form von Partikeln niederschlägt, deren mittlerer Durchmesser unter 100 Nanometer beträgt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Glühen des warmgewalzten Blechs bei einer Temperatur zwischen 850°C und 1150°C während 1 bis 10 Minuten und Abkühlen mit einer Geschwindigkeit von über 10°C pro Sekunde ab 800°C das Warmwalzen auf eine endgültige Dicke von unter 0,5 mm in einem einzigen Arbeitsgang durchgeführt wird, der mehrere Walzstiche mit einem Gesamtverformungsgrad von über 70% umfasst, wobei die Temperatur des Blechs während zumindest eines Walzstichs des Kaltwalzvorgangs zwischen 100°C und 300°C beträgt;
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kaltwalzen auf eine endgültige Dicke von unter 0,5 mm in zwei Arbeitsgängen mit einem Zwischenglühen bei einer Temperatur zwischen 850°C und 1150°C während 1 bis 10 Minuten, gefolgt von einer Abkühlung mit einer Geschwindigkeit von über 10°C pro Sekunde ab 800°C erfolgt, wobei der Verformungsgrad des zweiten Kaltwalzvorgangs über 40% beträgt und die Temperatur des Blechs während zumindest eines Walzstichs des Kaltwalzvorgangs zwischen 100°C und 300°C beträgt, wenn der Verformungsgrad des zweiten Kaltwalzvorgangs über 70% beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor dem Kaltwalzen in zwei Arbeitsgängen das Blech bei einer Temperatur zwischen 850°C und 1150°C 1 bis 10 Minuten lang geglüht wird, insbesondere wenn die endgültige Dicke des Blechs unter 0,27 mm beträgt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Magnesiumoxid zusätzlich zu den fakultativen Zusätzen, gebildet aus Titandioxid, Bor oder einer Borverbindung, zumindest eine Schwefel- oder Stickstoffverbindung, eine Schwefel-Stickstoffverbindung und eine Antimonverbindung allein oder in Kombination enthält.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Magnesiumoxid zusätzlich zu den fakultativen Zusätzen, gebildet aus Titandioxid, Bor oder einer borhaltigen Verbindung, Schwefel oder eine oder mehrere Schwefelverbindungen, gewählt aus Magnesiumsulfat, Mangansulfat und Natriumthiosulfat, enthält.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Magnesiumoxid zusätzlich zu den fakultativen Zusätzen, gebildet aus Titandioxid, Bor oder einer Borverbindung, zumindest eine schwefel- und/oder stickstoffhaltige Verbindung, gewählt aus Ammoniumsulfat, Ammoniumthiosulfat, Amidoschwefelsäure und Harnstoff, enthält.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Magnesiumoxid zusätzlich zu den fakultativen Zusätzen, gebildet aus Titandioxid, Bor oder einer Borverbindung, Antimonchlorid enthält.

Claims

1. Process for manufacturing an oriented-grain electric steel sheet for producing, in particular, the magnetic circuits of transformers, comprising in succession:
 - continuous casting of a steel in the form of a slab or strip of steel containing, in particular, in its composition by weight less than 0.1% of carbon, 2.5 to 4% of silicon and at least the elements aluminium, nitrogen, manganese, sulphur, copper, these being intended to form precipitates inhibiting normal growth, in which process the steel, of the following weight composition:
 - 0.02 to 0.09% of carbon,
 - 2.5 to 4% of silicon,
 - 0.027 to 0.17% of manganese,
 - 0.007 to 0.020% of sulphur,
 - 0.010 to 0.030% of aluminium,
 - 0.004 to 0.012% of nitrogen,
 - 0.06 to 0.50% of copper,

EP 0 732 413 B1

optionally, up to 0.15% of tin, the balance being iron and impurities, among which less than 0.015% of phosphorus, is, after production of the slab or sheet by continuous casting, is subjected in succession to:

- 5 - reheating at a temperature greater than 1200°C and less than or equal to 1300°C, so that the AlN, MnS and CuS precipitates, taken singly or in combination, may go back into solution in a sufficient amount;
- hot rolling of the slab or strip in order to obtain a sheet having a thickness of between 1 and 5 mm during which the CuS precipitates trap some of the sulphur of the steel;
- hot coiling of the hot-rolled sheet between 500°C and 700°C;
 - 10 - annealing of the hot-rolled sheet;
- cold rolling to a final thickness of less than 0.5 mm;
- primary recrystallization annealing and decarburization in a wet atmosphere;
- applying a separator based on magnesia MgO on at least one side of the decarburized sheet;
 - 15 - final secondary recrystallization and purification annealing, before which, during the rise in temperature for this final secondary recrystallization annealing, the fine CuS precipitates gradually dissolve, the release of the sulphur being accompanied by a fine precipitation of MnS particles;
- applying an insulating coating and final baking annealing of the coating.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the strip is decarburized so that the oxygen content of the oxide film formed is less than $800 \times 10^{-4}\%$.
 - 20 3. Process according to Claim 1, **characterized in that** the product resulting from multiplying the sulphur content by the manganese content is less than 160×10^{-5} .
 - 25 4. Process according to Claim 1, **characterized in that** the product resulting from multiplying the nitrogen content by the aluminium content is less than 240×10^{-6} .
 - 30 5. Process according to Claims 1 to 4, **characterized in that** the steel is hot rolled so as to precipitate the nitrogen in the form of fine particles, containing in particular nitrogen and aluminium, having an average diameter of less than 100 nanometres, the percentage of nitrogen precipitated being less than 40%.
 - 35 6. Process according to Claims 1 to 5, **characterized in that** the hot-rolled steel is annealed so as to precipitate the nitrogen in the form of fine particles, containing in particular nitrogen and aluminium, having an average diameter of less than 100 nanometres, the percentage of nitrogen precipitated being greater than 60%.
 - 40 7. Process according to Claims 1 to 6, **characterized in that** the steel is hot rolled so as to precipitate the sulphur in the form of particles, the average diameter of which is less than 100 nanometres.
 - 45 8. Process according to Claims 1 to 7, **characterized in that**, after annealing the hot-rolled sheet at a temperature of between 850°C and 1150°C for 1 to 10 minutes and cooling, at a rate greater than 10°C per second, from 800°C, the cold rolling to a final thickness of less than 0.5 mm is carried out in a single operation comprising several passes, with an overall reduction ratio of greater than 70%, the temperature of the sheet being between 100 and 300°C for at least one cold-rolling pass.
 - 50 9. Process according to Claims 1 to 7, **characterized in that** cold rolling, to a final thickness of less than 0.5 mm, is carried out in two operations with an intermediate anneal, at a temperature of between 850°C and 1150°C for 1 to 10 minutes, followed by cooling, at a rate greater than 10°C per second, from 800°C, the reduction ratio of the second cold-rolling operation being greater than 40%, the temperature of the sheet being between 100°C and 300°C for at least one cold-rolling pass when the reduction ratio of the second cold-rolling operation is greater than 70%.
 - 55 10. Process according to Claim 9, **characterized in that**, prior to cold rolling in two operations, the sheet is annealed at a temperature of between 850°C and 1150°C for 1 to 10 minutes, in particular if the thickness of the sheet is less than 0.27 mm.
 11. Process according to Claims 1 to 10, **characterized in that** the magnesia contains, as well as the optional additions of titanium dioxide, boron or a boron compound, at least one compound containing sulphur or nitrogen, a compound containing sulphur and nitrogen, or an antimony compound, these being taken alone or in combination.

EP 0 732 413 B1

12. Process according to Claims 1 to 10, **characterized in that** the magnesia contains, as well as the optional additions of titanium dioxide, boron or a boron-containing compound, sulphur or one or more sulphur compounds chosen from magnesium sulphate, manganese sulphate and sodium thiosulphate.
- 5 13. Process according to Claims 1 to 10, **characterized in that** the magnesia contains, as well as the optional additions of titanium dioxide, boron or a boron compound, at least one compound containing sulphur and/or nitrogen chosen from ammonium sulphate, ammonium thiosulphate, sulphamic acid and urea.
- 10 14. Process according to Claims 1 to 10, **characterized in that** the magnesia contains, as well as the optional additions of titanium dioxide, boron and/or a boron compound, antimony chloride.

15

20

25

30

35

40

45

50

55





